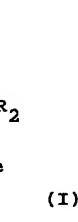


98-343280/30 MITSUI TOATSU CHEM INC 96.10.29 96JP-286781 (98.05.19) C02 New thiophene derivatives - are horticultural bactericides with excellent activity against diseases such as <i>Erysiphe graminis</i> C98-105841	C02 MITK 96.10.29 *JP 10130268-A	C(7-B1, 7-F1, 14-A1C) .3
USE		
(I) are useful as horticultural bactericides and has excellent activity against diseases such as <i>Erysiphe graminis</i> , <i>Puccinia striiformis</i> , <i>Pyricularia oryzae</i> , <i>Uncinula necator</i> , <i>Podosphaera leucotricha</i> , <i>Phakopsora ampelopidis</i> , <i>Erysiphe cichoracearum</i> , <i>Puccinia allii</i> , <i>Erysiphe pisi</i> , <i>Erysiphe cichoracearum</i> , <i>Sphaerotheca pannosa</i> and <i>Botrytis cinerea</i> .		
ADVANTAGE (I) are effective against resistant microbes. EXAMPLE 0.40 g 3-Amino-2-(1,3-dimethylbutyl)thiophene was dissolved in 3.0 g pyridine, stirred and 0.46 g 4-difluoromethyl-2-methylthiazole-5-carboxylic acid chloride in 5 ml CH_2Cl_2 was added dropwise. The mixture was stirred at 5 °C for 1.5 hours and then added to 1N HCl and extracted with ethyl acetate. The organic phase was worked-up and chromatographed to give 0.33 g of N-(2-(1,3-dimethylbutyl)-3-thienyl)-4-difluoromethyl-2-methylthiazole-5-carboxylic acid amide JP 10130268-A+		

in the form of yellow crystals. (CBB)
(10pp055DwgNo.0/0)

|JP 10130268-A

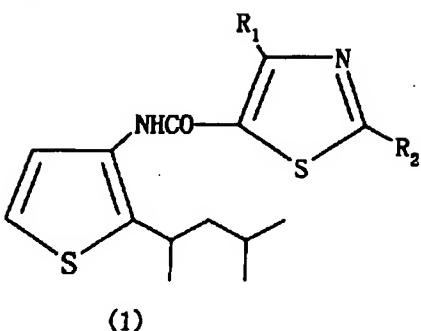


R₁ = methyl or ethyl and R₂ = H; or
R₁ = difluoromethyl or ethyl and R₂ = methyl.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1) (化1)

【化1】



【式中、R¹ がメチル、エチル基のときはR² が水素原子であり、またはR¹ がジフルオロメチル、エチル基のときはR² がメチル基である】で表される置換チオフェン誘導体。

【請求項2】 請求項1に記載の置換チオフェン誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【請求項3】 請求項1に記載の置換チオフェン誘導体を使用して植物病害を防除する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な置換チオフェン誘導体、これを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤およびこれによる植物病害防除方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年開発された選択性的作用を示す農園芸用殺菌剤は、それまで使用されてきた非選択性的農園芸用殺菌剤と異なり低薬量で安定した効果を示すが、繰り返し使用した場合に薬剤耐性が出現し、効力の低下を来すという問題がある。例えば、ベンズイミダゾール系の殺菌剤は広い殺菌スペクトルを有し、灰色かび病に対しても優れた効果を示すが、1970年代に入って耐性菌が出現し、大幅な効力低下を引き起こした。これに替わるものとしてジカルボキシミド系の殺菌剤が注目を浴びたが、1980年代に入ってジカルボキシミド系の薬剤に対しても耐性菌が出現し、灰色かび病耐性菌の防除対策はわが国のみならず世界的にも大きな問題となっている。

【0003】 一方、アゾール系の殺菌剤は殺菌スペクトルが広く、特に各種作物のうどんこ病、さび病、リソウ、ナシの黒星病などにこれまでにない低薬量で効果を示す優れた薬剤であるが、最近になって耐性菌の出現による大幅な効力の低下が問題になっている。このような薬剤耐性菌は選択性殺菌剤にとって避けては通れない問題となっており、従って、新しい薬剤の開発が急務となっている。

【0004】 ところで、従来から芳香族アニリン誘導体

には殺菌活性を示すものが多く知られており、最近では例えば、特開平5-221994号公報および特開平6-199803号公報に種々のアニリン誘導体が灰色かび病に効果を有することが記載されている。本発明者らはそこに具体的に開示された化合物について種々の植物病原菌に対する殺菌活性を試験したが、防除効果は灰色かび病の場合でも低く、うどんこ病、赤さび病などでは全く効果が認められなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は各種作物の病原菌に対して広い病害スペクトルを有し、しかも現在深刻化している耐性菌問題を解決する新しい農園芸用殺菌剤を提供することを課題とする。

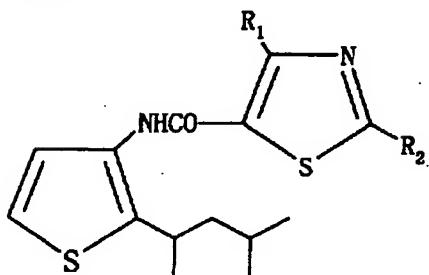
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは種々のヘテロ環アミン誘導体の有する生理活性に興味を持って研究を行う中で、ある種のアミノチオフェンを有する誘導体が種々の植物病害に対し強力な防除効果を示し、しかもベンズイミダゾール系およびジカルボキシミド系薬剤の感受性菌のみならず耐性菌、さらにはアゾール系薬剤の感受性菌および耐性菌に対しても優れた防除効果を示し、作物に対する安全性が高く、従って前記課題にかなうものであることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 すなわち、本発明は一般式(1) (化2)

【0008】

【化2】



【式中、R¹ がメチル、エチル基のときはR² が水素原子であり、またはR¹ がジフルオロメチル、エチル基のときはR² がメチル基である】で表される置換チオフェン誘導体、該誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤、該誘導体による植物病害防除方法に関する。

【0009】

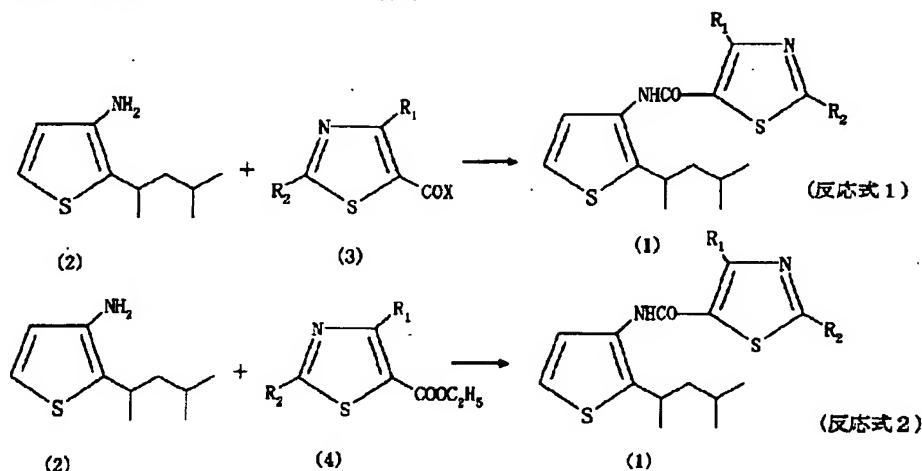
【発明の実施の形態】 本発明の一般式(1)で表されるチオフェン誘導体は、具体的には、2位に1、3-ジメチルブチル基が置換し、3位に5-チアゾイルカルボニルアミノ基が置換したチオフェン誘導体であり、この際、チアゾール環の4位がメチル、エチル、トリフルオロメチル基のときは2位が水素原子であり、または4位がジフルオロメチル基のときは2位がメチル基である。

【0010】本発明の一般式(1)で表される置換チオフェン誘導体は新規な化合物であり、以下の反応式1、2(化3)に示した公知の方法と類似の方法により、式(2)で表される置換アミノチオフェンと一般式(3)で表されるチアゾール-5-カルボン酸ハライドとを溶融状態または溶媒中で反応させるか(反応式1)、または式(2)で表される置換アミノチオフェンと一般式

(4)で表されるチアゾール-5-カルボン酸エステルとをトリメチルアルミニウムの存在下、溶媒中で反応させる(反応式2)ことにより製造できるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0011】

【化3】



(式中、R₁およびR₂は前記と同様の意味を表し、Xは塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表す。)反応式1に使用される溶媒としては反応に不活性なものであればよく、例えば、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、アニソール等の芳香族類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリルのようなニトリル類；酢酸エチル等のエステル類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性溶媒等があげられ、これらの混合溶媒も使用される。

【0012】本反応はまた塩基の存在下に行ってもよく、塩基として例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化物；リチウムアミド、ナトリウムアミド等のアルカリ金属のアミド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸水素塩；メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、メチルマグネシウムクロライド等のアルカリ金属アルキルまたはアル

キルマグネシウムハライド；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-セーブトキシド、ジメトキシマグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド；トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルピペリジン、ルチジン、4-ジメチルアミノピリジン等の種々の有機塩基類があげられ、特に好ましくはトリエチルアミン、ピリジンである。これらの塩基の使用量は特に制限されるものではないが、好ましくは一般式(3)で表されるカルボン酸ハライド類に対して5モル%から20モル%過剰に使用される。

【0013】上記式(2)で表される置換アミノチオフェン類と一般式(3)で表されるチアゾール-5-カルボン酸ハライド類は一般的には等モル量使用されるが、収率改善のため一方を他方に対して1モル%から20モル%過剰に使用することもある。反応温度は通常-20～150°Cであり、好ましくは0～40°Cである。反応時間は特に制限はないが、通常30分～5時間である。

【0014】反応式2に使用される溶媒としては反応に不活性なものであればよく、例えば、ヘキサン、石油エーテル等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、アニソール等の芳香族類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類；ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；等があげられ、これらの混合溶媒も使用される。

【0015】本反応は通常、塩基の存在下を行い、塩基

として例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物；酸化カルシウム、酸化マグネシウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水素化物；リチウムアミド、ナトリウムアミド等のアルカリ金属のアミド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸水素塩；メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、メチルマグネシウムクロライド等のアルカリ金属アルキルまたはアルキルマグネシウムハライド；トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム-七-ブトキシド、ジメトキシマグネシウム等のアルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド；トリエチルアミン、ピリジン、N、N-ジメチルアニリン、N-メチルピリジン、ルチジン、4-ジメチルアミノピリジン等の種々の有機塩基類があげられ類があげられるが、特に好ましくはトリメチルアルミニウムである。これらの塩基の使用量は特に制限されるものではないが、好ましくは上記式(2)で表される置換アミノチオフェンに対し1モル%から100%過剰に使用することもある。上記式(2)で表される置換アミノチオフェンと一般式(4)で表されるチアゾール-5-カルボン酸エステル類は一般的には等モル量使用されるが、収率改善のため一方を他方に対して1モル%から70モル%過剰に使用することもある。反応温度は通常0~150°Cであり、

好ましくは10~70°Cである。反応時間は特に制限はないが、通常30分~24時間である。

【0016】次に本発明の中間体である式(2)で表される化合物の合成法について述べる。

2-アルキル-3-アミノチオフェンの合成

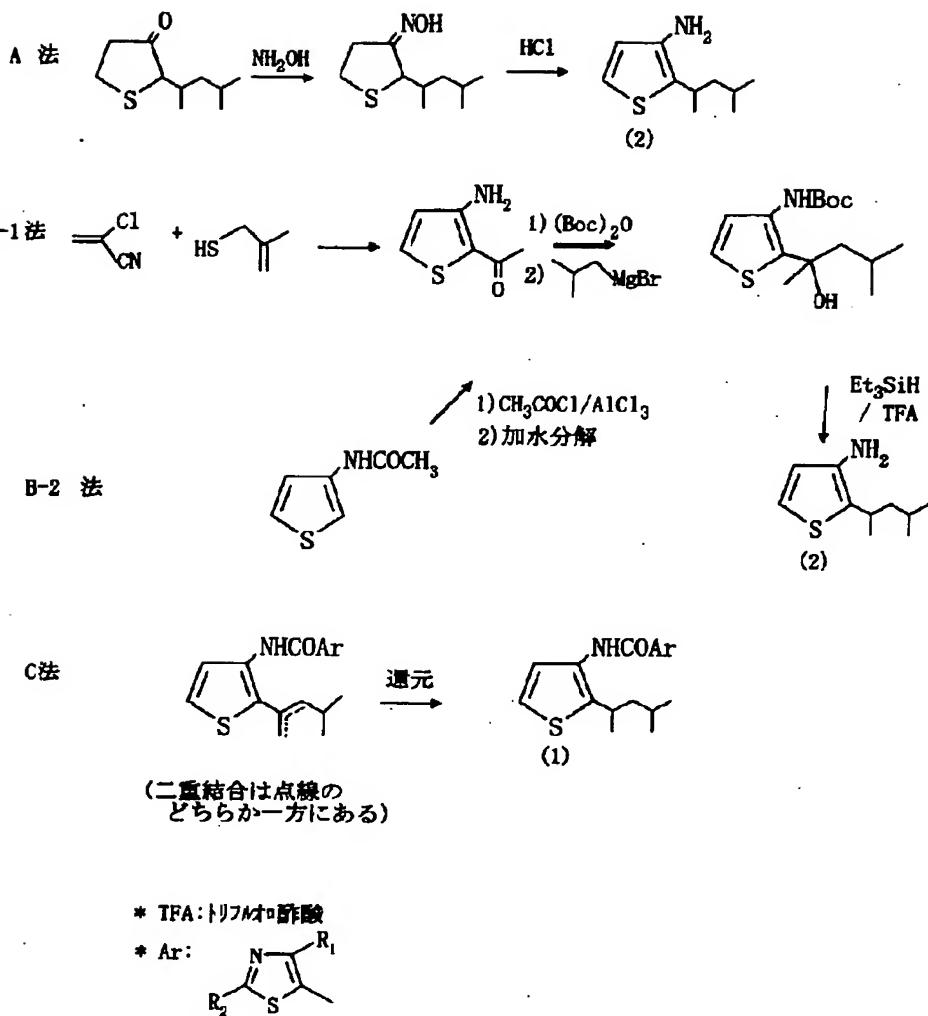
これらの化合物は例えば以下の反応式(化4)に示したような方法で合成できるが、これらの方に限定されるものではない。

(A法)：2-アルキル-3-オキソテトラヒドロチオフェンをエタノール中、水酸化バリウムの存在下にヒドロキシルアミン塩酸塩でオキシム化したのち、エチルエーテル中、塩化水素で処理することによりアミンを得る方法(米国特許、4317915号公報；J. Org. Chem., 52, 2611 (1987))

【0017】(B-1およびB-2法)：メルカプトアセトンと α -クロロアクリロニトリルとの縮合(B-1法、Synth. Commun., 9, 731 (1979))、または3-アセチルアミノチオフェンを無水塩化アルミニウムの存在下にアセチルクロリドでアシル化した後、加水分解(B-2法、Bull. soc. chim. Fr., 1976, 151)して得られる2-アシル-3-アミノチオフェンをトリエチルアミン存在下、ジ-セ-ブチルジカーボネートを用いてt-ブチルオキシカルボニル基で保護し、グリニャール試薬などのアルキル化剤でアルキル化した後、トリフルオロ酢酸中、トリエチルシランで還元してアミンを得る方法等により合成できる。

【0018】

【化4】



このようにして得られる2-アルキル-3-アミノチオフェンから反応式1、2(化3)に前記した方法により一般式(1)で表される本発明の化合物を合成出来る。また、C法のように3-アシルアミノ-2-アルケニル置換チオフェン(式中、R₁、R₂は前記一般式(1)と同様の意味を示す)を直接還元して一般式(1)で表される本発明の化合物を合成することも出来る。

【0019】本発明の一般式(1)で表される化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤は、イネのいもち病(*Pyricularia oryzae*)、ごま葉枯病(*Cochliobolus miyabeanus*)、紋枯病(*Rhizoctonia solani*)、馬鹿苗病(*Gibberella fujikuroi*)、ムギ類のうどんこ病(*Erysiphe graminis* f.sp.*hordei*; f.sp.*tritici*)、斑葉病(*Pyrenophora graminea*)、網斑病(*Pyrenophora teres*)、赤かび病(*Gibberella zeae*)、さび病(*Puccinia striiformis*; *P. graminis*; *P. recondita*; *P. hordei*)、雪腐病(*Typhula* sp.; *Micronectriella nivalis*)、裸黒穂病(*Ustilago*

tritici; *U. nuda*)、眼紋病(*Pseudocercospora he rpotrichoides*)、雲形病(*Rhynchosporium secalis*)、葉枯病(*Septoria tritici*)、ふ枯病(*Leptosphaeria nodorum*)、ブドウのうどんこ病(*Uncinula necator*)、黒とう病(*Elsinoe ampelina*)、晚腐病(*Glomerella cingulata*)、さび病(*Phakopsora ampelopsisidis*)、リンゴのうどんこ病(*Podosphaera leucotricha*)、黒星病(*Venturia inaequalis*)、斑点落葉病(*Alternaria mali*)、赤星病(*Gymnosporangium yamadae*)、モニリア病(*Sclerotinia malii*)、腐らん病(*Valsa mali*)、ナシの黒斑病(*Alternaria kikuchiana*)、黒星病(*Venturia nashicola*)、赤星病(*Gymnosporangium haraeanaum*)、モモの灰星病(*Sclerotinia cinerea*)、黒星病(*Cladosporium carpophilum*)、フモモジンシス腐敗病(*Phomopsis* sp.)、カキの炭そ病(*Gloeosporium kaki*)、落葉病(*Cercospora kaki*; *Mycosphaerella nawaiae*)、ウリ類のうどんこ病(*Sphaerotheca fuliginea*)、炭そ病(*Colletotrichum lagenarium*)、つる枯病(*M*

ycosphaerella melonis)、トマトの輪紋病(Alternaria solani)、葉かび病(Cladosporium fulvum)、ナスのうどんこ病(Erysiphe cichoracearum)、アブラナ科野菜の黒斑病(Alternaria japonica)、白斑病(Ceropsporella barassicae)、ネギのさび病(Puccinia allii)、ダイズの紫斑病(Cercospora kikuchi)、黒とう病(Elsinoe glycines)、黒点病(Diaporthe phaseolorum)、インゲンの炭そ病(Colletotrichum lindemuthianum)、ラッカセイの黒渋病(Mycosphaerella personatum)、褐斑病(Cercospora arachidicola)、エンドウのうどんこ病(Erysiphe pisii)、ジャガイモの夏疫病(Alternaria solani)、チャの網もち病(Exobasidium reticulatum)、白星病(Elsinoe leucospila)、タバコの赤星病(Alternaria longipes)、うどんこ病(Erysiphe cichoracearum)、炭そ病(Colletotrichum tabacum)、テンサイの褐斑病(Cercospora beticola)、バラの黒星病(Diplocarpon rosae)、うどんこ病(Sphaerotheca pannosa)、キクの褐斑病(Septoria chrysanthemi-indici)、白さび病(Puccinia horiana)、イチゴうどんこ病(Sphaerotheca humuli)、キュウリ、トマト、イチゴ、ブドウ等の灰色かび病(Botrytis cinerea)、菌核病(Sclerotinia sclerotiorum)等に対し優れた防除効果を示す。

【0020】本発明の一般式(1)で表される化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合は、処理する植物に対して原体をそのまま使用してもよいが、一般には不活性な液体担体または固体担体と混合し、通常用いられる製剤形態である粉剤、水和剤、フロワブル剤、乳剤、粒剤およびその他の一般に慣用される形態の製剤として使用される。更に製剤上必要ならば補助剤を添加することもできる。

【0021】ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される合成または天然の無機または有機物質を意味する。担体としては、通常農園芸用薬剤に使用されるものであるならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。

【0022】例えば、固体担体としては、モンモリロナイト、カオリナイト等の粘土類；珪藻土、白土、タルク、バーミュキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫安等の無機物質；大豆粉、鋸屑、小麦粉等の植物性有機物質および尿素等があげられる。

【0023】液体担体としては、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素類；ケロシン、鉱油などのパラフィン系炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；メタノール、エタノール、プロパンノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶媒および水等があげられる。

【0024】更に本発明化合物の効力を増強するためには、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組み合わせて次の様な補助剤を使用することもできる。補助剤としては、通常農園芸用薬剤に使用される界面活性剤、結合剤(例えば、リグニンスルホン酸、アルギン酸、ポリビニルアルコール、アラビアゴム、CMCナトリウム等)、安定剤(例えば、酸化防止用にフェノール系化合物、チオール系化合物または高級脂肪酸エステル等を用いたり、pH調整剤として磷酸塩を用いたり、時に光安定剤も用いる)等を必要に応じて単独または組み合わせて使用できる。更に場合によっては防菌防歯のために工業用殺菌剤、防菌防歯剤などを添加することもできる。

【0025】補助剤について更に詳しく述べる。乳化、分散、拡展、潤滑、結合、安定化等の目的ではリグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルチオエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマー等の非イオン性界面活性剤；ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤；イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチセルロース、カルボキシメチセルロース、カゼイン、アラビアゴム等があげられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0026】本発明に係わる農園芸用殺菌剤における一般式(1)で表される化合物の含有量は、製剤形態によっても異なるが、通常粉剤では0.05～20重量%、水和剤では0.1～80重量%、粒剤では0.1～20重量%、乳剤では1～50重量%、フロワブル製剤では1～50重量%、ドライフロワブル製剤では1～80重量%であり、好ましくは、粉剤では0.5～5重量%、水和剤では5～80重量%、粒剤では0.5～8重量%、乳剤では5～20重量%、フロワブル製剤では5～50重量%およびドライフロワブル製剤では5～50重量%である。補助剤の含有量は0～80重量%であり、担体の含有量は100重量%から有効成分化合物および補助剤の含有量を差し引いた量である。

【0027】本発明組成物の施用方法としては種子消毒、茎葉散布等があげられるが、通常当業者が利用するどの様な施用方法にても十分な効力を發揮する。施用量および施用濃度は対象作物、対象病害、病害の発生程

度、化合物の剤型、施用方法および各種環境条件等によって変動するが、散布する場合には有効成分量としてヘクタール当たり50~1,000gが適当であり、望ましくはヘクタール当たり100~500gである。また水和剤、フロワブル剤または乳剤を水で希釈して散布する場合、その希釈倍率は200~20,000倍が適当であり、望ましくは1,000~5,000倍である。

【0028】本発明の農園芸用殺菌剤は他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤および植物成長調節剤等の農薬、土壤改良剤または肥効物質との混合使用は勿論のこと、これらとの混合製剤も可能である。殺菌剤としては例えば、トリアジメロン、ヘキサコナゾール、プロクロラズ、トリフルミゾール等のアゾール系殺菌剤；メタラキシル、オキサディキシル等のアシリララニン系殺菌剤；チオファネートメチル、ベノミル等のベンズイミダゾール系殺菌剤；アゾキシストロビルリン、クレソキシムメチル等のメトキシアクリレート系殺菌剤；マンゼブ等のジチオカーバメート系殺菌剤およびテトラクロロイソフタロニトリル、銅剤、硫黄等があげられ、殺虫剤としては例えば、フェニトロチオン、ダイアジノン、ピリダフエンチオン、クロルビリホス、マラゾン、フェントエート、ジメトエート、メチルチオメトン、プロチオホス、DDVP、アセフェート、サリチオン、EPN等のリン系殺虫剤；NAC、MTMC、BPMC、ピリミカーブ、カルボスルファン、メソミル等のカーバメート系殺虫剤およびエトフェンプロックス、ペルメトリン、フェンバレーート等のビレスロイド系殺虫剤等があげられるが、これに限定されるものではない。

【0029】

【実施例】次に実施例をあげて本発明の化合物を更に具体的に説明する。

実施例1 N-(2-(1,3-ジメチルブチル)-3-チエニル)-4-ジフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸アミドの合成（化合物N○.1）

水浴中、3-アミノ-2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン0.40gをピリジン3.0gに溶解し攪拌下、4-ジフルオロメチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸クロリド0.46gの塩化メチレン溶液5mlを滴下した。5℃で1.5時間攪拌後、反応液を1N塩酸にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し得られたオイルを、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.33gの黄色結晶として得た（収率：42%）。

m. p. : 83.5~85℃

¹H-NMR(CDCl₃, δ値): 0.88(6H, d, J=5.9), 1.27(3H, d, J=6.6), 1.43~1.63(3H, m), 2.76(3H, s), 3.05~3.13(1H, m), 7.14(1H, d, J=5.9), 7.15(1H, t, J=5.4), 7.42(1H, d, J=5.1), 7.78(1H, brs)

【0030】実施例2 N-(2-(1,3-ジメチルブチル)-3-チエニル)-4-エチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸アミドの合成（化合物N○.2）

冰浴中、3-アミノ-2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン0.40gをピリジン3.0gに溶解し攪拌下、4-エチル-2-メチルチアゾール-5-カルボン酸クロリド0.41gの塩化メチレン溶液5mlを滴下した。3-アミノ-2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェンの消失を確認後、反応液を1N塩酸にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し得られたオイルを、n-ヘキサンで洗浄することによって目的物を0.42gの淡褐色結晶として得た（収率：57%）。

m. p. : 89~90.5℃

¹H-NMR(CDCl₃, δ値): 0.89(6H, dd, J=5.9, 2.2), 1.29(3H, d, J=6.6), 1.34(3H, t, J=7.3), 1.42~1.61(3H, m), 2.72(3H, s), 3.01~3.15(1H, m), 3.10(2H, q, J=7.3), 7.12(1H, brs), 7.13(1H, d, J=5.1), 7.38(1H, brs)

【0031】実施例3 N-(2-(1,3-ジメチルブチル)-3-チエニル)-4-エチルチアゾール-5-カルボン酸アミドの合成（化合物N○.3）

窒素気流下、3-アミノ-2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン0.50gを塩化メチレン5mlに溶解し攪拌下、トリメチルアルミニウムの15%トルエン溶液3.60mlを滴下した。10分間攪拌した後、4-エチルチアゾール-5-カルボン酸エチルエステル0.47gを塩化メチレン5mlに溶解した溶液を滴下した。室温で6時間攪拌後、反応液を1N塩酸にあけ、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水で順次洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物を0.34gの無色結晶として得た（収率：39%）。

m. p. : 101.5~104.5℃

¹H-NMR(CDCl₃, δ値): 0.89(6H, dd, J=5.9, 2.9), 1.29(3H, d, J=6.6), 1.38(3H, t, J=7.3), 1.43~1.58(3H, m), 3.07(1H, m), 3.18(2H, q, J=7.3), 7.14(1H, d, J=5.9), 7.22(1H, brs), 7.37(1H, brs), 8.77(1H, s)

【0032】実施例4 N-(2-(1,3-ジメチルブチル)-3-チエニル)-4-メチルチアゾール-5-カルボン酸アミドの合成（化合物N○.4）

実施例3と同様の方法で目的物を黄色油状物として得た。

¹H-NMR(CDCl₃, δ値): 0.89(6H, dd, J=5.9, 2.9), 1.29(3H, d, J=6.6), 1.43~1.60(3H, m), 2.80(3H, s), 3.08(1H, m), 7.14(1H, d, J=5.1), 7.24(1H, d, J=5.1), 7.35(1H, brs), 8.75(1H, s)

【0033】（参考例）

参考例1 N-(2-(1,3-ジメチルブチル)-3-チエニル)-4-トリフルオロメチルチアゾール-5

-カルボン酸アミドの合成（化合物N○.5）

実施例1と同様の方法で目的物を褐色油状物として得た。

¹H-NMR(CDCl₃, δ値): 0.86(6H,d,J=6.6), 1.15~1.21(2H,m), 1.20(3H,d,J=6.6), 1.28~1.41(2H,m), 1.43~1.58(3H,m), 4.12(1H,m), 5.81(1H,brs), 7.92(1H,s)

【0034】参考例2 3-アミノ-2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェンの合成

1) 2-(1-ヒドロキシ-1,3-ジメチルブチル)-3-t-ブトキシカルボニルアミノチオフェン2-メチルプロピルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液(2-メチルプロピルブロミド2.9g, マグネシウム0.47g, テトラヒドロフラン20mlより調製)を10°Cに冷却し、2-アセチル-3-t-ブチルオキシカルボニルアミノチオフェン(1g)のテトラヒドロフラン(10ml)溶液を15°C以下で滴下し、室温で2時間攪拌後、冷却下に飽和塩化アンモニウム水溶液を滴下した。酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を減圧留去して目的物1.2gを得た(収率: 98%)。

【0035】2) 3-アミノ-2-(1,3-ジメチルブチル)チオフェン

2-(1-ヒドロキシ-1,3-ジメチルブチル)-3-t-ブトキシカルボニルアミノチオフェン1.2gを塩化メチレン(10ml)に溶解し、トリエチルシラン(0.44g)、トリフルオロ酢酸(4.3g)を加え、室温で20時間攪拌後、飽和炭酸水素ナトリウムで中和、抽出(酢酸エチル)、洗浄(飽和食塩水)、乾燥(無水硫酸マグネシウム)した。溶媒を減圧留去後、残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、目的物0.43gを結晶として得た。

¹H-NMR(CDCl₃, δ値): 0.89(3H,d,J=6.6), 0.90(3H,d,J=6.6), 1.23(3H,d,J=6.6), 1.35~1.65(3H,m), 2.95(1H,sext,J=6.6), 3.35(2H,brs), 6.55(1H,d,J=5.1), 6.95(1H,d,J=5.1)

【0036】(製剤例) 次に本発明に関わる農園芸用殺菌剤の製剤例および試験例を示す。

【0037】製剤例 1(粉剤)

化合物番号1の化合物2部およびクレー98部を均一に混合粉碎し、有効成分2%を含有する粉剤を得た。

【0038】製剤例 2(水和剤)

化合物番号2の化合物10部、カオリン70部、ホワイトカーボン18部およびアルキルベンゼンズルホン酸カルシウム2部を均一に混合粉碎して均一組成の微粉末状の、有効成分10%を含有した水和剤を得た。

【0039】製剤例 3(水和剤)

化合物番号3の化合物20部、アルキルベンゼンズルホン酸カルシウム3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部および白土72部を均一に混合粉碎して、均一組成の微粉末状の、有効成分20%を含有した

水和剤を得た。

【0040】製剤例 4(水和剤)

化合物番号1の化合物50部、リグニンスルホン酸ナトリウム1部、ホワイトカーボン5部および珪藻土44部を混合粉碎して、有効成分50%を含有する水和剤を得た。

【0041】製剤例 5(フロワブル剤)

化合物番号2の化合物5部、プロピレングリコール7部、リグニンスルホン酸ナトリウム4部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩2部、および水82部をサンドグラインダーで湿式粉碎し有効成分5%を含有するフロワブル剤を得た。

【0042】製剤例 6(フロワブル剤)

化合物番号3の化合物10部、プロピレングリコール7部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩2部、および水79部をサンドグラインダーで湿式粉碎し、有効成分10%を含有するフロワブル剤を得た。

【0043】製剤例 7(フロワブル剤)

化合物番号1の化合物25部、プロピレングリコール9部、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル5部、ポリオキシエチレンジアリルエーテルスルフェート5部、シリコン系消泡剤0.2部、および水59.8部をサンドグラインダーで湿式粉碎し、有効成分25%のフロワブル剤を得た。

【0044】(試験例) 次に本発明化合物の農園芸用殺菌剤としての効力を試験例によって説明する。

試験例1 インゲン灰色かび病防除試験(1)

温室内で直径7.5cmのプラスチックポットに子葉の展開まで2本ずつ生育させたインゲン(品種: つるなしトップクロップ)に、製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度(有効成分濃度200ppm)に希釈して、4ポット当たり50mlずつ散布した。薬液が乾いた後PDA培地上で培養した灰色かび菌(MBC耐性、RS菌)から調製した分生胞子懸濁液(1×10⁵個/ml)を子葉上に噴霧接種し、20~23°C、湿度95%以上の温室内に7日間保った。接種7日後、インゲン1葉当たりに灰色かび病の病斑が占める面積を次の指標に従って調査した。結果を第1表に示す。

発病度

0: 発病なし

1: 病斑の面積が5%以下

2: 病斑の面積が5~25%

3: 病斑の面積が25~50%

4: 病斑の面積が50%以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

防除率(%) = (1 - 処理区の発病度 / 無処理区の発病度) × 100

【0045】試験例2 インゲン灰色かび病防除試験

(2)

温室内で直径7.5cmのプラスチックポットに子葉の

展開まで2本ずつ生育させたインゲン（品種：つるなしトップクロップ）に、製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度（有効成分濃度200 ppm）に希釈して、4ポット当たり50mlずつ散布した。薬液が乾いた後PDA培地上で培養した灰色かび菌（MBC耐性・ジカルボキシミド系薬剤耐性、RR菌）から調製した分生胞子懸濁液（ 1×10^5 個/ml）を子葉上に噴霧接種し、20~23°C、湿度95%以上の温室に7日間保った。接種7日後、インゲン1葉当たりに灰色かび病の病斑が占める面積を次の指標に従って調査した。結果を第1表に示す。

発病度	0 : 発病なし
	1 : 病斑の面積が5%以下
	2 : 病斑の面積が5~25%
	3 : 病斑の面積が25~50%
	4 : 病斑の面積が50%以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

$$\text{防除率 (\%)} = (1 - \text{処理区の発病度} / \text{無処理区の発病度}) \times 100$$

【0046】試験例3 キュウリうどんこ病防除試験
温室内で直径7.5cmのプラスチックポットに1.5葉期まで2本ずつ生育させたキュウリ（品種：相模半白）に、製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度（有効成分濃度200 ppm）に希釈して、3ポット当たり50mlずつ散布した。薬液が乾いた後、少量の接着剤を加えた水にキュウリうどんこ病分生胞子を懸濁して調製した分生胞子懸濁液（ 1×10^6 個/ml）を噴霧接種し温室に7日間保った。接種7日後、キュウリ1葉当たりにうどんこ病の病斑が占める面積を次の指標に従って調査した。結果を第1表に示す。

発病度	0 : 発病なし
	1 : 病斑の面積が5%以下
	2 : 病斑の面積が5~25%
	3 : 病斑の面積が25~50%
	4 : 病斑の面積が50%以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

$$\text{防除率 (\%)} = (1 - \text{処理区の発病度} / \text{無処理区の発病度}) \times 100$$

【0047】試験例4 コムギうどんこ病（EBI剤耐性菌）防除試験

温室内で直径6cmのプラスチックポットに1.5葉期

まで15~20本ずつ生育させたコムギ（品種：チホク）に、製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度（有効成分濃度200 ppm）に希釈して、3ポット当たり50mlずつ散布した。薬液が乾いた後、コムギうどんこ病（EBI剤耐性菌）分生胞子を散布した後18°Cの部屋に放置した。接種7日後、コムギ1葉目にうどんこ病の病斑が占める面積を次の指標に従って調査した。結果を第1表に示す。

発病度	0 : 発病なし
	1 : 病斑の面積が5%以下
	2 : 病斑の面積が5~25%
	3 : 病斑の面積が25~50%
	4 : 病斑の面積が50%以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

$$\text{防除率 (\%)} = (1 - \text{処理区の発病度} / \text{無処理区の発病度}) \times 100$$

【0048】試験例5 コムギ赤さび病防除試験

温室内で直径6cmのプラスチックポットに1.5葉期まで15~20本ずつ生育させたコムギ（品種：農林61号）に、製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度（有効成分濃度200 ppm）に希釈して、3ポット当たり50mlずつ散布した。薬液が乾いた後、コムギ赤さび病の夏胞子を散布し加湿状態に2日間置いた後18°Cの部屋に移した。接種10日後、コムギ1葉目に赤さび病の病斑が占める面積を次の指標に従って調査した。結果を第1表（表1）に示す。

発病度	0 : 発病なし
	1 : 病斑の面積が5%以下
	2 : 病斑の面積が5~25%
	3 : 病斑の面積が25~50%
	4 : 病斑の面積が50%以上

各処理区および無処理区の平均値を発病度とした。

$$\text{防除率 (\%)} = (1 - \text{処理区の発病度} / \text{無処理区の発病度}) \times 100$$

【0049】

【表1】

第1表

化合物番号	試験例1 灰色かび 病(RS)	試験例2 灰色かび 病(RR)	試験例3 キュウリ うどんこ病	試験例4 コムギ うどんこ病	試験例5 コムギ 赤さび病
1	100	100	100	100	100
2	100	100	100	100	100
3	100	100	100	100	100
対照化合物1	100	0	---	---	---
対照化合物2	---	---	100	0	87

対照化合物1：プロシミドン、商品名＝スミレックス、
化学名=N-(3, 5-ジクロロフェニル)-1, 2-ジメチルシクロプロパン-1, 2-ジカルボキシミド
対照化合物2：トリアジメホン、商品名＝バイレトン、
化学名=1-(4-クロロフェノキシ)-3, 3-ジメチル-1-(1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)-2-ブタノン

表中の数値は防除率を表す。また---は未供試を表す。

【0050】

【発明の効果】本発明の一般式(1)で表される化合物は各種作物の灰色かび病、うどんこ病、さび病等の種々の病害に対し優れた防除効果を示し、しかも現在深刻化している薬剤耐性菌にも効果を示すことから、農園芸用殺菌剤として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 勝田 裕之
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内
(72)発明者 高橋 完
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内
(72)発明者 稲見 俊一
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 柳瀬 勇次
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内
(72)発明者 戸村 直文
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内
(72)発明者 貴志 淳郎
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内
(72)発明者 川島 秀雄
千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内